

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219739

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

(21)Application number : 11-024392

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.1999

(72)Inventor : UZAWA MASASHI

SUGAMA NAOKI

MAEDA SHINICHI

SATOU AKINORI

SAITO TAKASHI

SHIMIZU SHIGERU

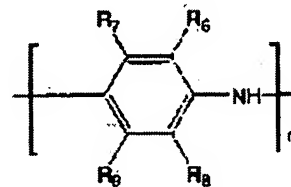
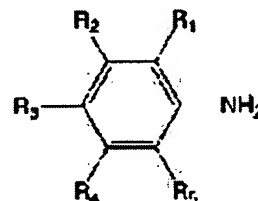
## (54) PREPARATION OF HIGHLY CONDUCTIVE ANILINE POLYMER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aniline polymer which is excellent in solubility in water of any pH or in an organic solvent and has a narrow mol.wt. distribution and excellent film-forming properties by polymerizing an acid-group-substituted aniline (salt) with a specified amount of an oxidizing agent in a solution containing a basic compound and a solvent so as to obtain a polymer having specified degree of polymerization and wt. average mol.wt.

**SOLUTION:** At least one compound selected from among acid-group-substituted anilines represented by formula I and their alkali or alkaline earth metal salts and (substituted) ammonium salts is polymerized with an oxidizing agent in an amount at least equimolar to the acid-group-substituted aniline (salt) in a solution containing a basic compound and an organic solvent to give an aniline polymer having structural units represented by formula II, an average degree of

polymerization of 10 or higher, and a wt. average mol.wt. of 5,000 or higher. In the formulas, R1 to R5 are each H, a 1-24C alkyl, 1-24C alkoxy, sulfo, carboxy, hydroxy, nitro or halogen provided at least one of them is an acidic group (sulfo or carboxy). Preferably, the polymerization is conducted at a pH of polymerization system of 7 or lower.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-219739

(P2000-219739A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 G 73/00

C 0 8 G 73/00

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-24392

(22)出願日 平成11年2月1日(1999.2.1)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 鶴澤 正志

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化学品開発研究所内

(72)発明者 菅間 直樹

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化学品開発研究所内

(72)発明者 前田 晋一

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化学品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高導電性アニリン系ポリマーの製造法

(57)【要約】

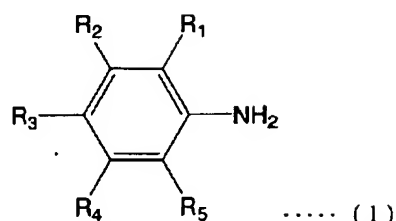
【課題】 如何なるpHの水または有機溶剤に対しても優れた溶解性を示し、高導電性、高分子量、高純度で、塗布性および膜強度が優れた高導電性アニリン系ポリマーの製造法。

【解決手段】 スルホン酸基またはカルボキシル基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(イ)を、塩基性化合物(ロ)と、溶剤(ハ)を含む溶液中で酸化剤で重合し、アニリン系ポリマーを製造する方法において、上記(イ)に対して酸化剤がモル比で等モル以上存在している系にて重合を行う。

## 【特許請求の範囲】

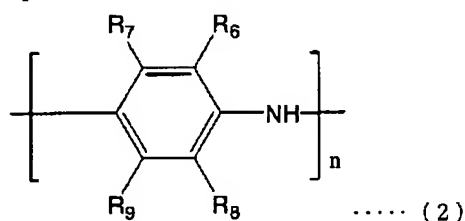
## 【請求項1】 一般式(1)

## 【化1】



(式中、R1, R2, R3, R4, R5 は水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基およびハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシル基を示す。)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(イ)を、塩基性化合物(ロ)と、溶剤(ハ)を含む溶液中で酸化剤で重合し、一般式(2)

## 【化2】



(式中、R6, R7, R8, R9 は水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基およびハロゲンよりなる群から選ばれ、その内少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシル基を示す。)で表される構造単位を含有する平均重合度 $n=10$ 以上且つ、重量平均分子量5000以上であるアニリン系ポリマーを製造する方法において、上記(イ)に対して酸化剤がモル比で等モル以上存在している系にて重合を行うことを特徴とする高導電性アニリン系ポリマーの製造法。

【請求項2】 重合系のpHを7以下に保つことを特徴とする請求項1記載の高導電性アニリン系ポリマーの製造法。

【請求項3】 酸化剤溶液中に酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(イ)、塩基性化合物(ロ)並びに溶剤(ハ)の混合液を加えることを特徴とする請求項1または2記載の高導電性アニリン系ポリマーの製造法。

【請求項4】 重合系内にプロトン酸(ニ)を共存させて重合することを特徴とする請求項1～3の何れか1項

記載の高導電性アニリン系ポリマーの製造法。

【請求項5】 重合中の反応温度を50℃以下に保つことを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の高導電性アニリン系ポリマーの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶媒に可溶な導電性アニリン系ポリマーの製造法に関する。本発明の方法で得られるポリマーを主成分とする溶液は、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアナイフコート法、カーテンコート法等の簡便な手法で基材に塗布し導電体を形成することができる。また、導電膜の接着性、塗膜強度を向上させるために塗布時に適当なバインダーポリマーを混合して用いることもできる。

【0002】塗布基材としてはPET、PEN等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリスルホン、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、アミノ樹脂、シリコン樹脂、合成紙等の各種プラスチックおよびフィルム、紙、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル、ステンレス鋼等が挙げられる。塗布工程はこれら基材の製造工程、例えば一軸延伸法、二軸延伸法、成形加工、エンボス加工等の工程前、または工程中に行っても良く、これら処理工程が完了した基材に対して行うこともできる。

【0003】また、本発明の方法で得られるポリマーを主成分とする組成物は、各種帯電防止、制電、コンデンサー、電池、EMIシールド、化学センサー、非線形材料、表示素子、防食剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗料の下地、電気防食、電池の蓄電能力向上などの分野へ適応可能である。更に、本発明の方法で得られるポリマーは導電性の湿度依存性がなく、透明性が高く、しかも延伸加工や成形加工、エンボス加工等が可能のため、各種帯電防止用途への適合性が優れている。

【0004】本発明の方法で得られるポリマーを用いた帯電防止剤の用途例としては、包装材料、磁気カード、磁気テープ、磁気ディスク、写真フィルム、印刷材料、離型フィルム、ヒートシールテープ、ICトレイ、ICキャリアテープ、カバーテープ等が挙げられる。

## 【0005】

【従来の技術】導電性ポリマーとしてはドーパされたポリアニリンは良く知られているが、ほとんど全ての溶剤に不溶であり、成形、加工に難点がある。また、アニリンを電解酸化重合する方法(特開昭60-235831号公報、J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 26, 1531(1988))は、

電極上にポリアニリンフィルムを形成することが可能であるが、単離操作が煩雑になることや大量合成が困難であるという問題がある。

【0006】また、近年ドーパ剤を添加することなく導電性を発現する自己ドーパ性でアルカリ可溶性のスルホン化ポリアニリンとその合成法およびカルボキシル化ポリアニリンとその合成法が提案されている。

【0007】例えば、スルホン化ポリアニリンの合成法としては、アニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（日本化学会誌，1985，1124、特開平02-166165号公報）、o-、m-またはp-アミノベンゼンスルホン酸をそれぞれ単独で電気化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（日本化学会第64秋季年会講演予稿集II 706（1992））、アニリンとo-またはm-アミノベンゼンスルホン酸を化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（特開平1-301714号公報）、アミノベンゼンスルホン酸系化合物又はアミノベンゼンスルホン酸系化合物及びアニリン系化合物を含む単量体を化学酸化重合する方法（特開平6-56987号公報）、化学的あるいは電気化学的に重合して得られたエメラルディンタイプの重合体（ポリアニリン）を濃硫酸でスルホン化する方法（特開昭58-210902号公報）、無水硫酸／リン酸トリエチル錯体を用いてスルホン化する方法（特開昭61-197633号公報）、発煙硫酸でスルホン化する方法（J. Am. Chem. Soc., (1991) 113, 2665~2671、J. Am. Chem. Soc., (1990) 112, 2800、WO91-06887）、ジフェニルアミン-4-スルホン酸（ナトリウム塩）を化学的に重合し、N-置換型のスルホン化ポリアニリン合成する方法（Polymer, (1993) 34, 158~162）などが知られている。

【0008】アニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（日本化学会誌，1985，1124、特開平02-166165号公報）は、生成物が電極上に形成されるため、単離操作が煩雑になることおよび大量合成が困難であるという問題がある。

【0009】また、日本化学会第64秋季年会講演予稿集II 706（1992）では、アミノベンゼンスルホン酸の電解酸化による可溶性導電性高分子の合成法が説明されているが、この方法も大量合成に適しているとは言いがたい。また、ペルオキソ二硫酸アンモニウムを酸化剤としてアミノベンゼンスルホン酸を化学酸化重合を行った場合は生成物は得られなかったと記されている。また、J. Am. Chem. Soc., (1991) 113, 2665~2671によるとo-またはm-アミノベンゼンスルホン酸を化学的および電気化学

的に重合を試みたが成功しなかったと記されている。

【0010】また、特開平6-56987号公報では、アミノベンゼンスルホン酸系化合物またはアミノベンゼンスルホン酸系化合物およびアニリン系化合物を含む単量体を酸性、中性およびアルカリの何れの溶液でも、化学酸化重合することにより水に可溶性の導電性ポリマーが得られるとの記載がある。しかし、本発明者らの検討では、フィルム形成するのに十分な分子量を有するポリマーを得るためには、塩基性化合物の存在下重合することが必須条件であり、酸性溶液および中性溶液ではフィルム形成するのに十分な分子量を有するポリマーを得ることができなかった。

【0011】特開平6-56987号公報の実施例においては、すべて硫酸酸性溶液中での重合であり、アルカリ性溶液中での重合に関する実施例はなく、また酸性水溶液中での重合に関する実施例においても、その分子量の記載もないため、どのような物性のポリマーが得られたか明らかでない。

【0012】更に本発明者らが酸化剤にペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いて、プロトン酸を含む水溶液中および水溶液中での重合を試みたところ、水に可溶性ポリマーは得られるが、低分子量のためフィルムを形成するような実用的なポリマーは得られなかった。

【0013】特開平1-301714号公報で記載されているアニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸をペルオキソ二硫酸アンモニウムで化学的に重合する方法および特開平6-56987号公報で記載されているアニリンとm-アミノベンゼンスルホン酸を過マンガン酸カリウムで化学的に重合する方法を本発明者らが追試したところ、芳香環5個に約1個のスルホン酸基が導入されるのみであり、導電性は示すが中性および酸性の水には完全に不溶であり、アンモニア水などのアルカリ性水溶液にもほとんど不溶であった。

【0014】また、特開昭61-197633号公報の方法でスルホン化した場合も同公報7頁に記載されているとおり、反応溶媒に対するポリアニリンの溶解性が充分でなく分散状態で反応させているため、芳香環5個に約1個のスルホン酸基しか導入されない。かくして得られるスルホン酸基導入割合の小さいスルホン化ポリアニリンは、導電性および溶解性が充分でないという問題がある。

【0015】また、J. Am. Chem. Soc., (1991) 113, 2665~2671およびJ. Am. Chem. Soc., (1990) 112, 2800によると、ポリアニリンを発煙硫酸でスルホン化した場合、芳香環2個に約1個のスルホン酸基が導入されると記されている。しかし、本方法でポリアニリンを充分にスルホン化しようとした場合、発煙硫酸に対するポリアニリンの溶解性が充分でないため、発煙硫酸が大過剰必要とされる。また、発煙硫酸にポリアニリ

ンを添加する際もポリマーが固化し易いという問題がある。更に、このような方法で合成された重合体およびそのスルホン化物は、アンモニウムおよびアルキルアミン等の塩基を含む水溶液には溶解するが水単独には溶解しないという問題もある。

【0016】また、Polymer (1993) 34, 158~162によると、ジフェニルアミン-4-スルホン酸（ナトリウム塩）を重合した場合、アニリン骨格に対してベンゼンスルホン酸が1個置換された構造のN位置換型のスルホン化ポリアニリンが得られ、水単独にも溶解するが、重合体の単離に超遠心分離操作が必要であると記されている。本発明者らが追試したところ、高溶解性のため重合溶媒中からの重合体の取得収率は低いものであり、高速遠心分離操作を行わない場合、重合体を単離することはできなかった。また、N位置換型のため、前述のJ. Am. Chem. Soc., (1991) 113, 2665~2671の方法で合成した重合体に比べ導電性は低いものであった。

【0017】また、例えば、カルボキシル化ポリアニリンの合成法としては、2-または3-カルボキシアニリンまたはその塩を酸化重合し、次いで塩基性物質で処理し、カルボキシル基が塩で得られる製造法（特開平4-268331号公報）が提案されているが、酸化剤の使用量が原料に対して2倍当量以上必要であり、導電性は低い値である。このことよりモノマーの反応性が低く低分子量のポリマーが生成していると考えられる。

【0018】また、メチルアントラニレート（アントラニル酸メチルエステル）をペルオキソ二硫酸アンモニウムの存在下で酸性の水性媒体中で重合後、アルコール性水酸化カリウムによってメチルエステルをケン化する合成法（特開平5-226238号公報）が提案されているが、反応が2段階となるため、操作が非常に煩雑である。

【0019】更に本発明者らが、2-カルボキシアニリ

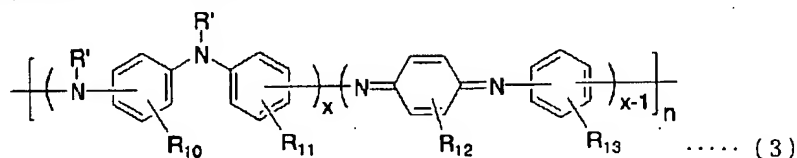
ンを酸化剤としてペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いて、プロトン酸を含む水溶液中での重合を試みたところ、生成物を得ることができなかった。また、本発明者らはアニリンと2-カルボキシアニリンを酸化剤にペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いて、プロトン酸を含む水溶液中での重合を試みたところ、共重合体を得られたが溶解性、導電性も共に低いものであった。このことより得られた共重合体は2-カルボキシアニリンの共重合比率が低いものと考えられる。従って、ポリマーにドーパ剤を添加することなく導電性を発現させ、溶解性を向上させるためにはより多くのスルホン酸基またはカルボキシル基などの酸性基を主鎖の芳香環に導入する必要があるものと考えられる。

【0020】また、塗布による成膜等の成形性を考えた場合、特に親水性、疎水性いずれの基材にも塗布可能とするためには、水および有機溶剤の両方に溶解性のあることが望まれる。ところが、ポリアニリンのスルホン化物は、アルカリ水に対する溶解性はあるが、中性から酸性を示す水溶液には不溶であり、また有機溶剤に対する溶解性が十分とはいえない。

【0021】これらの諸問題を解決する方法として、本発明者らはアニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物と、アミノベンゼンスルホン酸とを酸性溶媒中酸化剤を用いて共重合させ、更にスルホン化剤によりスルホン化することを特徴とするアニリン系共重合体スルホン化物の製造法を提案した（特開平5-178989号公報）。しかし、この方法においても濃硫酸中でスルホン化する操作を必要とし、廃棄物の処理が大きな問題として残る。

【0022】なお、上記方法で合成された共重合体は何れも下式（3）の構造を持つと推定される。

【化3】



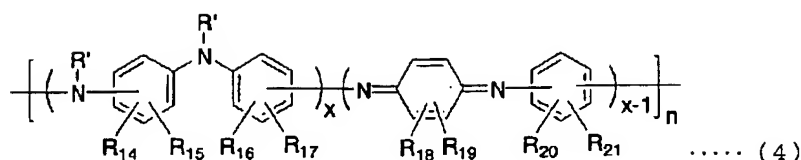
（式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、それぞれ水素およびスルホン酸基よりなる群から選ばれ、R' は水素または炭素数1~24のアルキル基よりなる群から選ばれ、スルホン酸基の割合はスルホン酸基が芳香環に対して40~80%の含有量であり、xは0~1の任意の数を表わし、nは重合度を示す2~1500の数である。）

【0023】更に、本発明者らは、アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物とアルコキシ基置換

アミノベンゼンスルホン酸とを共重合させることにより、廃棄物を大量に発生させるスルホン化操作を省略することを特徴とするアニリン系共重合体の製造法（特開平6-293828号公報）を提案した。しかし、この方法において得られる共重合体においても水単独には溶解しないという問題が残されていた。

【0024】なお、上記方法で合成された共重合体は何れも下式（4）の構造を持つと推定される。

【化4】



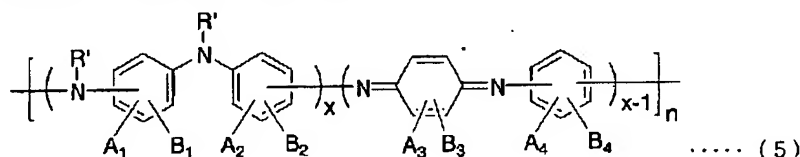
(式中、R14、R15、R16、R17、R18、R19、R20またはR21は、それぞれ水素、アルコキシ基およびスルホン酸基よりなる群から選ばれ、スルホン酸基の割合はスルホン酸基が芳香環に対して25～50%の含有量であり、同一芳香環にアルコキシ基およびスルホン酸基を含有しており、R'は水素または炭素数1～4のアルキル基よりなる群から選ばれ、xは0～1の任意の数を表し、nは重合度を示す2～1500の数である。)

【0025】また、本発明者らは、スルホン酸基置換アニリンまたはカルボキシル基置換アニリンなどの酸性基置換アニリンを、塩基性化合物を含む溶液中で重合することを特徴とする可溶性アニリン系導電ポリマーとその製造方法(特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報)を提案した。本方法は、従来スルホ

ン酸基またはカルボキシル基を有するアニリン類はそれ単独では重合しにくいと云う定説に反し、高分子量の重合体の製造が可能である。しかも、得られた可溶性導電ポリマーは、酸性からアルカリ性の何れの水溶液にも優れた溶解を示す。しかし、この方法においても、副反応の併発や、それに基づくと考えられるオリゴマー成分の副生は完全には抑制されず、これがポリマー中への不純物混入の要因および導電性向上の妨げとなっている。また、これら不純物の除去工程が煩雑になるという課題点も有している。

【0026】なお、上記方法で合成された共重合体は何れも下式(5)の構造を持つと推定される。

【化5】



(式中、A1～A4は、スルホン酸基、カルボキシル基、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩から選ばれた一つの基であり、B1～B4は、水素、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれた一つの基を示す。xは、0～1の任意の数を表し、nは重合度を示す2～5000の数である。)

【0027】

【発明が解決しようとしている課題】本発明の目的は、いかなるpHの水または有機溶剤に対してもすぐれた溶解性を示すと共に、高導電性で高分子量且つ、分子量分布が狭く、高純度な、成膜性に優れたアニリン系ポリマーの簡便な製造方法を提供することにある。

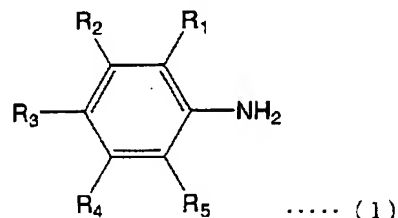
【0028】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い導電性と溶解性を有するポリアニリンとして芳香環に対するスルホン酸基および/またはカルボキシル基などの酸性基導入割合の大きい酸性基置換ポリアニリンの簡便な製法を鋭意検討した結果、従来法では塩基性化合物を含むモノマー溶液中に酸化剤を滴下する反応方法をとっているため重合初期の系内pHが塩基性となり、このため原料モノマーである酸性基置換アニリンがアゾ化等の副反応を起こしやすく、このアゾ化反応によりオリゴマー成分が生成することを解明した。更に、塩基性化合物を含

むスルホン基置換アニリンおよび/またはカルボキシル基置換アニリンなどの酸性基置換アニリンに対して酸化剤が等モル以上存在する系で酸化重合することにより、前記副反応が抑制され、高純度且つ、分子量分布が単分散に近いポリマーが得られることを見出した。また、本反応では副反応が生じにくいため、不純物や、オリゴマー成分が生成しにくく、この結果、平均分子量が向上し、導電性が大きく向上し、かつ色調、成膜性も改善されたポリマーが製造可能であることを見出して本発明に到達した。

【0029】すなわち、本発明は、一般式(1)

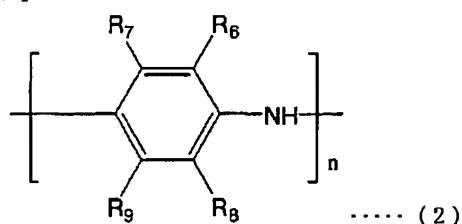
【化6】



(式中、R1、R2、R3、R4、R5は水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基およびハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシル基を示す)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩よ

りなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(イ)を、塩基性化合物(ロ)と、溶剤(ハ)を含む溶液中で酸化剤で重合し、一般式(2)

【化7】



(式中、R6, R7, R8, R9, は水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基およびハロゲンよりなる群から選ばれ、その内少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシル基を示す)で表される構造単位を含有する平均重合度 $n=10$ 以上且つ、重量平均分子量5000以上であるアニリン系ポリマーを製造する方法において、上記(イ)に対して酸化剤がモル比で等モル以上存在している系にて重合を行うことを特徴とする高導電性アニリン系ポリマーの製造法に関する。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の製造法についてより詳細に説明する。本発明で用いる酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩から選ばれた少なくとも一種の化合物(イ)として最も代表的なものは、スルホン酸基置換アニリンまたはカルボキシル基置換アニリンである。アミノベンゼンスルホン酸誘導体は、アミノ安息香酸誘導体に比べ導電性が高い傾向を示し、一方、アミノ安息香酸誘導体は、アミノベンゼンスルホン酸誘導体と比較して溶解性が高い傾向を示す。これらの誘導体は、目的に合わせ任意の割合で混合して用いることもできる。

【0031】スルホン基置換アニリンとしては、*o*-, *m*-または*p*-アミノベンゼンスルホン酸、アニリン-2, 6-ジスルホン酸、アニリン-2, 5-ジスルホン酸、アニリン-3, 5-ジスルホン酸、アニリン-2, 4-ジスルホン酸、アニリン-3, 4-ジスルホン酸等のアミノベンゼンスルホン酸類、メチルアミノベンゼンスルホン酸、エチルアミノベンゼンスルホン酸、*n*-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、*iso*-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、*n*-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、*sec*-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、*tert*-ブチルアミノベンゼンスルホン酸等のアルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類、メトキシアミノベンゼンスルホン酸、エトキシアミノベンゼンスルホン酸、プロポキシアミノベンゼンスルホン酸等のアルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、ニトロ基置換アミノベンゼン

スルホン酸類、フルオロアミノベンゼンスルホン酸、クロロアミノベンゼンスルホン酸、ブロムアミノベンゼンスルホン酸等のハロゲン基置換アミノベンゼンスルホン酸類などを挙げることができる。このなかではアミノベンゼンスルホン酸類、アルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類などが実用上好ましい。なお、これらのスルホン酸基置換アニリンはそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いても良い。

【0032】カルボキシル基置換アニリンとしては、*o*-, *m*-または*p*-アミノベンゼンカルボン酸、アニリン-2, 6-ジカルボン酸、アニリン-2, 5-ジカルボン酸、アニリン-3, 5-ジカルボン酸、アニリン-2, 4-ジカルボン酸、アニリン-3, 4-ジカルボン酸等のアミノベンゼンカルボン酸類、メチルアミノベンゼンカルボン酸、エチルアミノベンゼンカルボン酸、*n*-プロピルアミノベンゼンカルボン酸、*iso*-プロピルアミノベンゼンカルボン酸、*n*-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、*sec*-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、*tert*-ブチルアミノベンゼンカルボン酸等のアルキル基置換アミノベンゼンカルボン酸類、メトキシアミノベンゼンカルボン酸、エトキシアミノベンゼンカルボン酸、プロポキシアミノベンゼンカルボン酸等のアルコキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、ニトロ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、フルオロアミノベンゼンカルボン酸、クロロアミノベンゼンカルボン酸、ブロムアミノベンゼンカルボン酸等のハロゲン基置換アミノベンゼンカルボン酸類などを挙げることができる。このなかではアミノベンゼンカルボン酸類、アルキル基置換アミノベンゼンカルボン酸類、アルコキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類などが実用上好ましい。これらのカルボキシル基置換アニリンはそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いても良い。

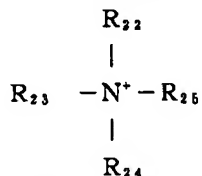
【0033】更に詳しく前記一般式(1)の酸性基置換アニリンの置換基の位置と組合わせの具体例を表1に示す。

【表1】

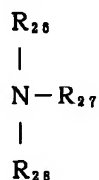
R 1	R 2	R 3	R 4	R 5
A A A A	B H H H	H B H H	H H B H	H H H B
H H H B	A A A A	B H H H	H B H H	H H H B
H H B H	H H H B	A A A A	B H H H	H B H H
H H H B	H H B H	H B H H	A A A A	B H H H
H H H B	H H B H	H B H H	B H H H	A A A A

ここで、

A：スルホン酸基またはカルボン酸基、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換



(式中R22～R25は、水素、炭素数1～4のアルキル基よりなる群から独立して選ばれた基である。)で表される。例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、エチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、エチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチロールアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラn-ブチルアンモニウム、テトラsec-ブチルアンモニウム、テトラt-ブチルアンモニウムなどを例示することができる。なかでも、R22～R25のうち1つが水素、他の3つが炭素数1～4のアルキル基の場合が最も好ましく、次いでR22～



(式中、R26～R28は、炭素数1～4のアルキル基より

アンモニウム塩から選ばれた一つの基を示し、

B：メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロム基などのハロゲン基から選ばれた一つの基を示し、

H：水素を示す。

【0034】これらモノマーで塩を形成できるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウムなどが例示できる。

【0035】また、置換アンモニウムとしては、脂式アンモニウム類、環式飽和アンモニウム類、環式不飽和アンモニウム類などが挙げられる。

【0036】前記脂式アンモニウム類としては、下式(6)

【化8】



R25のうち2つが水素、他の2つが炭素数1～4のアルキル基の場合が好ましい。

【0037】環式飽和アンモニウム類としては、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウムおよびこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0038】環式不飽和アンモニウム類としては、ピリジニウム、α-ピコリニウム、β-ピコリニウム、γ-ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0039】次に、本発明で用いられる塩基性化合物(ロ)としては、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類、無機塩基などが用いられる。特に脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類などが好ましい。

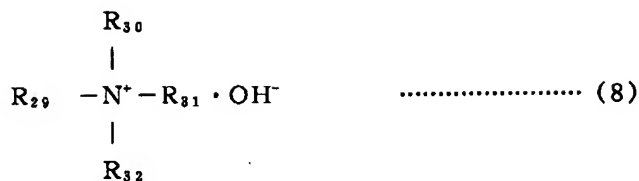
【0040】好ましい脂式アミン類としては、下記一般式(7)

【化9】



なる群から独立して選ばれた基である。)で示される化

合物、または一般式(8)



(式中、R<sub>29</sub>～R<sub>32</sub>はそれぞれ水素、炭素数1～4のアルキル基よりなる群から独立して選ばれた基である。)で表されるアンモニウムヒドロキシド化合物を挙げることができる。

【0041】環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、ピペラジンおよびこれらの骨格を有する誘導体ならびにこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0042】環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリンおよびこれらの骨格を有する誘導体ならびにこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0043】これら塩基性化合物の中でも特に好ましいものとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチルメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン等が挙げられ、これらのものを用いた場合、特に高導電性且つ高純度なポリマーを得ることができる。また、これらの塩基性化合物(ロ)は、2種以上をそれぞれ任意の割合で混合して用いることもできる。

【0044】これら塩基性化合物(ロ)の濃度は0.1mol/l以上、好ましくは0.1～10.0mol/l、特に好ましくは0.2～8.0mol/lの範囲で用いられる。この際、0.1mol/l以下の場合、得られるポリマーの収率が低下し、10.0mol/l以上の場合、導電性が低下する場合がある。

【0045】前記酸性基置換アニリンなどの化合物(イ)と塩基性化合物(ロ)との重量比は(イ):(ロ)=1:100～100:1、好ましくは10:90～90:10が用いられる。ここで、塩基性化合物の割合が低いと反応性が低下し導電性も低下することがある。逆に割合が高い場合は得られるポリマー中の酸性基と塩基性化合物が塩を形成する割合が高くなり導電性が低下することがある。

【0046】重合または共重合は、これら塩基性化合物共存下で、酸化剤により酸化重合することにより行う。

【0047】溶剤(ハ)は、水、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が用いられ、混合溶媒を用いる場合の混合比は任意であるが通常、水:水溶性有機溶剤=1:100～100:1が好ましく用いられる。また、ここでいう水溶性有機溶剤は水と混合するものであれば特に

【化10】

限定はないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が好ましく用いられる。

【0048】また、本発明で用いる酸化剤は、標準電極電位が0.6V以上である酸化剤であれば特に限定されないが、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウムおよびペルオキソ二硫酸カリウムなどのペルオキソ二硫酸類、過酸化水素等が好ましく用いられる。これらの酸化剤を2種以上併用しても何ら差し支えない。酸化剤の使用量はモノマー1モルに対して1～5モル、好ましくは1～3モル用いられる。またこの際、触媒として鉄、銅などの遷移金属化合物を添加することも有効である。

【0049】本発明における重合方法ではモノマー(イ)に対して酸化剤がモル比で等モル以上存在している系にて重合を行うことが重要である。具体的には、酸化剤溶液中にモノマー溶液を滴下する反応方法、酸化剤が等モル以上になるようなモル比で酸化剤溶液とモノマー溶液を同時に滴下する方法、あるいはそれらを適宜組み合わせた方法などが挙げられる。

【0050】本発明における重合時の系内pHは7以下で行うことが好ましい。更に好ましくはpH6以下である。ここで、重合反応系内のpHが7を超えると、副反応が進行しやすくなり、その結果、不純物、オリゴマー成分が生成し、導電性、成膜性、純度が低下する場合がある。

【0051】重合系内のpHを7以下に保つために重合系内にプロトン酸を添加することができる。プロトン酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、ホウ化フッ素酸等の鉱酸類、トリフルオロメタンスルホン酸等の超強酸類、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸等の有機スルホン酸類、およびポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ-2-メチルプロパン-2-アクリルアミドスルホン酸等の高分子酸類などが挙げられ、好ましくは、塩酸、硝酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸等が用いられる。

【0052】プロトン酸の添加量は、酸化剤の析出がない範囲であれば特に限定されないが、モル比でプロトン酸:酸化剤=0.01:100～50:100が好ましく、0.01:100～45:100が特に好ましい。ここで、プロトン酸の添加量が多いと、モノマー溶液を滴下した際にモノマーの析出が生じ、反応進行の妨げとなり、その結果、不純物、オリゴマー成分が生成し、導

電性、成膜性、純度が低下することがある。

【0053】本発明の高導電性アニリン系ポリマーを製造する際の重合系内の攪拌としては、通常は攪拌動力  $0.01 \sim 5 \text{ kw/m}^3$  で行うことが好ましい。

【0054】反応温度は、好ましくは  $50^\circ\text{C}$  以下、特に好ましくはマイナス  $15 \sim 50^\circ\text{C}$ 、最も好ましくはマイナス  $10 \sim 40^\circ\text{C}$  の範囲が適用される。ここで、 $50^\circ\text{C}$  を越える温度では副反応の進行や、主鎖の酸化還元構造の変化により導電性が低下することがある。また、マイナス  $15^\circ\text{C}$  未満では反応時間が長びくことがある。

【0055】本発明によって製造されるポリマー中のスルホン酸基またはカルボキシル基は遊離酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩よりなる群から独立して選ばれた基である。従ってこれらの基が単一ではなく混在した状態のポリマーも得ることができる。

【0056】具体的には、水酸化ナトリウム存在下で重合された場合、単離されたポリマー中のスルホン酸基またはカルボキシル基は、ほとんどがナトリウム塩になっている。同様に、アンモニア存在下で重合した場合、スルホン酸基またはカルボキシル基の大部分はアンモニウム塩であり、トリメチルアミン存在下で重合した場合、大部分はトリメチルアンモニウム塩であり、キノリン存在下で重合した場合、大部分はキノリニウム塩の形で得られる。このように酸性基の一部ないし全部が塩を形成しているポリマーは、酸含有溶液で処理することによって、更に高純度なポリマーとすることができる。

【0057】ポリマーは、反応液から別して単離されるが、反応液中には未反応のモノマーが溶解している。この際用いる分離装置としては、減圧濾過、加圧濾過、

遠心分離、遠心濾過等が用いられるが、特に遠心分離、遠心濾過などの分離装置を用いた場合高純度のものが得られやすく好ましい。

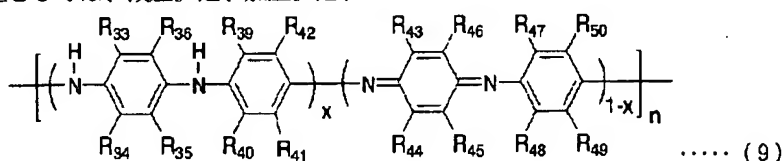
【0058】また、分離精製時の洗浄溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、i s o -プロピルアルコール、n -プロピルアルコール、t -ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、アセトニトリル、N, N -ジメチルホルムアミド、N -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドを用いた場合高純度のものが得られ、特にメチルアルコール、エチルアルコール、i s o -プロピルアルコール、アセトン、アセトニトリルを用いた場合効果的である。

【0059】かくして得られた芳香環にスルホン酸基またはカルボキシ基を含有するアニリン系ポリマーの重量平均分子量は  $5000 \sim 3240000$ 、好ましくは  $5000 \sim 1000000$ 、特に好ましくは  $10000 \sim 500000$  である。

【0060】このポリマーは更にスルホン化操作を施すことなく、単なる水、アンモニアおよびアルキルアミン等の塩基または酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム等の塩基性塩を含む水、塩酸および硫酸等の酸を含む水またはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶媒やそれらの混合物に溶解することができる。

【0061】なお、以上の方法で合成された重合体または共重合体は、一般式 (9) で示したフェニレンジアミン構造 (還元型) とキノジイミン構造 (酸化型) を有していると云われている。

【化11】



(式中、R33～R49は、電子吸引基、酸性基、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、およびハロゲンよりなる群から選ばれ、その内少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン酸基またはカルボキシル基を示す。この中でも特に各芳香環の4つの置換基の内少なくとも二つはそれぞれ酸性基又はアルコキシ基を有するものが好ましい。) このフェニレンジアミン構造 (還元型) とキノジイミン構造 (酸化型) は、酸化もしくは還元により任意の比率で可逆的に変換させることが可能である。フェニレンジアミン構造とキノジイミン構造の比率: xは、 $0.2 < x < 0.8$  の範囲が導電性および溶解性の面から好ましく、 $0.3 < x < 0.7$  がより好ましい。

【0062】また、本発明のアニリン系ポリマーは一般

式 (2) で表される以外の構造単位として、可溶性、導電性及び性状に影響を及ぼさない限り、置換または無置換のアニリン、チオフェン、ピロール、フェニレン、ビニレン、二価の他の不飽和基及び二価の飽和基の少なくとも一種の構造単位を含んでも良い。この場合、一般式 (2) の繰返し単位の含有率、即ち芳香環に対して酸性基の置換した繰返し単位の含有率は70%以上含まれることが好ましく、更に好ましくは80%以上、最も好ましくは90%以上である。芳香環に対して酸性基の置換した繰返し単位の含有率が70%未満では水に対する溶解性が不十分となることがある。

【0063】

【実施例】以下実施例を挙げて説明する。なお、IRスペクトルはパーキンエルマー製 (モデル1600) の装置を用いて測定した。分子量分布及び分子量の測定に

は、水系のGPCカラムを用いて、GPC測定（ポリスチレンスルホン酸換算）を行った。カラムは、水系のものを2種類連結して用いた。また、溶離液には0.01 mol/lリン酸緩衝液を用いた。pHの測定はガラス電極を用いて行った。導電性は、導電率の測定には4端子法、表面抵抗の測定には2端子法を用いた。攪拌動力の測定は攪拌機の消費電力より求めた。なお、ここで言う攪拌動力とは、シール損失等を引いた重合溶液に実際にかかる動力を示す。

#### 【0064】実施例1

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100 mmolを0℃で4 mol/l濃度のトリエチルアミンの水：アセトニトリル3：7溶液30 mlに溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100 mmolを含む水：アセトニトリル3：7溶液100 ml中に冷却下で滴下した。このときのモノマー溶液滴下速度は100 mmol/hr、攪拌動力0.7 kw/m<sup>3</sup>、反応時の最高到達温度はモノマー滴下0.5当量時で、15℃であった。また、反応系内のpHは滴下開始時がpH3、滴下終了時がpH1.5であり、pH最低値1.0を示した際のモノマー滴下当量は0.6当量であった。滴下終了後25℃で

水

0.1モル/リットルの硫酸水溶液

0.1モル/リットルのアンモニア水

370 mg/ml

310 mg/ml

420 mg/ml

であった。

#### 【0067】実施例2

2-メチル-4-アミノベンゼンスルホン酸100 mmolを10℃で4 mol/l濃度のトリメチルアミンの水：アセトニトリル5：5溶液25 mlに溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100 mmolを含む水：アセトニトリル5：5溶液100 ml中に冷却下で滴下した。このときのモノマー溶液滴下速度は50 mmol/hr、攪拌動力1.0 kw/m<sup>3</sup>、反応時の最高到達温度はモノマー滴下0.4当量時で、20℃であった。また、反応系内のpHは滴下開始時がpH3、滴下終了時がpH2であり、pH最低値1.0を示した際のモノマー滴下当量は0.4当量であった。滴下終了後25℃で12時間更に攪拌したのち、反応生成物を遠心濾過器にて濾別後、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、重合体粉末13 gを得た。このものの体積抵抗値は0.18 S/cmであった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーである2-メチル-4-アミノベンゼンスルホン酸は0.5%、副生塩であるトリメチルアミン硫酸塩は、0.1%であった。

#### 【0068】実施例3

2-アミノアニソール-4-スルホン酸1 molをマイナス3℃で2 mol/l濃度のトリエチルアミンの水：アセトン3：7溶液500 mlに溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム1 molと硫酸1 gを含む水：アセトン3：7溶液1000 ml中に冷却下で滴下した。この

12時間更に攪拌したのち、反応生成物を遠心濾過器にて濾別後、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、重合体粉末17 gを得た。このものの体積抵抗値は0.2 S/cmであった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーである2-アミノアニソール-4-スルホン酸は0.2%、副生塩であるトリエチルアミン硫酸塩は、0.05%であった。

【0065】前記重合体5重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し導電性組成物を調製した。このようにして得られた溶液をガラス基板上にスピコート法により塗布し、100℃で乾燥させた。膜厚0.2 μm表面の平滑な表面抵抗値3×10<sup>4</sup> Ω/□のフィルムが得られた。測定の結果、数平均分子量MN25000、重量平均分子量MW27000、Z平均分子量28000、分散度MW/MN=1.08、MZ/MW=1.04であった。

【0066】10 mlの水、0.1 mol/lの硫酸水溶液または0.1 mol/lのアンモニア水に、ポリマーを少量ずつ加えて溶解しなくなったところで濾過し、溶解量を求めたところ、実施例1にて合成した導電性ポリマーの溶解性は、

370 mg/ml

310 mg/ml

420 mg/ml

ときのモノマー溶液滴下速度は1 mol/hr、攪拌動力1.5 kw/m<sup>3</sup>、反応時の最高到達温度はモノマー滴下0.7当量時で、20℃であった。また、反応系内のpHは滴下開始時がpH1、滴下終了時がpH1であり、pH最低値0.8を示した際のモノマー滴下当量は0.7当量であった。滴下終了後25℃で12時間更に攪拌したのち、反応生成物を遠心濾過器にて濾別後、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、重合体粉末750 gを得た。このものの体積抵抗値は0.25 S/cmであった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーである2-アミノアニソール-4-スルホン酸は0.15%、副生塩であるトリエチルアミン硫酸塩は、0.1%であった。

#### 【0069】実施例4

ヒドロキシアミノベンゼンスルホン酸アンモニウム塩5 molをマイナス3℃で4 mol/l濃度のトリエチルアミンの水：イソプロパノール3：7溶液1250 mlに溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム5 molと塩酸1 gを含む水：イソプロパノール7：3溶液4000 ml中に冷却下で滴下した。このときのモノマー溶液滴下速度は2 mol/hr、攪拌動力0.1 kw/m<sup>3</sup>、反応時の最高到達温度はモノマー滴下0.2当量時で、10℃であった。また、反応系内のpHは滴下開始時がpH1、滴下終了時がpH1.4であり、pH最低値0.9を示した際のモノマー滴下当量は0.7当量であった。滴下終了後25℃で12時間更に攪拌したのち、

反応生成物を遠心濾過器にて分別後、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、重合体粉末14gを得た。このものの体積抵抗値は $0.15\text{ S/cm}$ であった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーであるヒドロキシアミノベンゼンスルホン酸は0.2%、副生塩であるトリエチルアミン硫酸塩は、0.1%であった。

#### 【0070】実施例5

2-カルボキシアニリン（アントラニル酸）100mmolを5℃で、2mol/l濃度のピリジンの水：メチルアルコール3：7溶液50mlに溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolを含む水：メチルアルコール3：7溶液100ml中に冷却下で滴下した。このときのモノマー滴下速度は50mmol/hr、撹拌動力 $0.8\text{ kw/m}^3$ 、反応時の最高到達温度は、モノマー滴下0.5当量で、13℃であった。また、反応系内のpHは、滴下開始時がpH3、滴下終了時がpH3であり、pH最低値1.5を示した際のモノマー滴下当量は0.5当量であった。滴下終了後25℃で12時間更に撹拌したのち、反応生成物を遠心濾過器にて分別後、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、重合体粉末8gを得た。このものの体積抵抗値は $0.1\text{ S/cm}$ であった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーであるアントラニル酸は0.2%、副生塩であるピリジンの硫酸塩は、0.1%であった。

#### 【0071】比較例1

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100mmolを25℃で、4mol/l濃度のアンモニア水溶液30mlに溶解し、その中へペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolを含む水溶液100mlを滴下した。このときの酸化剤滴下速度は100mmol/hr、撹拌動力 $0.1\text{ kw/m}^3$ 、反応時の最高到達温度は、酸化剤滴下0.2当量時の55℃であった。また、反応系内のpHは、滴下開始時がpH11、滴下終了時がpH3であり、pH最低値1.5を示した際の酸化剤滴下当量は0.2当量であった。滴下終了後25℃で12時間更に撹拌したのち、反応生成物を濾過器にて分別洗浄後乾燥し、重合体粉末8gを得た。このものの体積抵抗値は $<0.0001\text{ S/cm}$ であった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーである2-アミノアニソール-4-スルホン酸は6%、副生塩である硫酸アンモニウムは8%であった。

【0072】前記重合体5重量部を水100重量部に室温で撹拌溶解し導電性組成物を調製した。このようにし

て得られた溶液をガラス基板上にスピンコート法により塗布し、100℃で乾燥させたが、均一な膜は得られなかった。得られた膜の導電性は $1 \times 10^9\ \Omega/\square$ であった。分子量測定の結果、数平均分子量MN1400、重量平均分子量MW8000、Z平均分子量3300、分散度MW/MN=5.7であった。

#### 【0073】比較例2

2-カルボキシアニリン（アントラニル酸）100mmolを25℃で、6mol/l濃度のピペリジン水溶液50mlに撹拌溶解し、その中へペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolを含む水溶液100mlを滴下した。このときの酸化剤滴下速度は50mmol/hr、撹拌動力 $0.3\text{ kw/m}^3$ 、反応時の最高到達温度は、酸化剤滴下0.3当量時で35℃であった。また、反応系内のpHは、滴下開始時がpH12、滴下終了時がpH7であり反応は塩基性下で進行した。また、pH最低値7になった際の酸化剤滴下当量は0.3当量であった。滴下終了後25℃で12時間更に撹拌したのち、反応生成物を濾過器にて分別洗浄後乾燥し、重合体粉末3gを得た。このものの体積抵抗値は $0.001\text{ S/cm}$ であった。また、この重合体中に含まれる、残留モノマーであるアントラニル酸は9%、副生塩であるピリジンの硫酸塩は、7%であった。

#### 【0074】比較例3

アニリン系導電性ポリマーとして、スルホン化ポリアニリンを既知法（J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 2665-2666）に従って合成した。前記スルホン化ポリアニリン3重量部を100重量部の0.2モル/リットル硫酸水溶液に室温にて撹拌溶解し導電性組成物を調製した。このようにして得られた溶液をガラス基板上にスピンコート法により塗布したが、0.2モル/リットルの硫酸水溶液に不溶性であったため、膜は形成されなかった。

【発明の効果】本発明によれば高い導電性を発揮するとともに、高純度、且つ分子量分布が単分散に近い、如何なるpHの水または有機溶剤に対しても優れた溶解性を示すアニリン系ポリマーが得られる。また、本反応では副反応が生じにくい、不純物や、オリゴマー成分が生成しにくく、この結果、平均分子量が向上し、導電性が大きく向上し、且つ色調、成膜性も改善された高導電性で高純度なアニリン系ポリマーを簡便な製造法で得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 了紀  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社化学品開発研究所内

(72)発明者 齋藤 隆司  
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社化学品開発研究所内

(72)発明者 清水 茂

東京都港区港南1丁目6番41号 三菱レイ  
ヨン株式会社内

Fターム(参考) 4J043 PA02 PC066 PC116 PC136

PC166 PC186 QB02 RA08

SA03 SA05 SA51 SA62 SA71

SA72 SA82 SB01 UA121

UB241 VA011 XA12 XA13

XA28 XB13 XB27 YA03 ZA44

ZB01 ZB03 ZB04 ZB47 ZB49

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of a conductive aniline system polymer meltable to a solvent. The solution which uses as a principal component the polymer obtained by the approach of this invention can be applied to a base material by simple technique, such as a spray coating method, a dip coating method, the roll coat method, the gravure coat method, the reverse coat method, the roll brush method, the Ayr knife coat method, and the curtain coat method, and can form a conductor. Moreover, in order to raise the adhesive property of the electric conduction film, and paint film reinforcement, a binder polymer suitable at the time of spreading can also be mixed and used.

[0002] Various plastics, such as the polyolefin resin represented by polyester resin, such as PET and PEN, polyethylene, and polypropylene as a spreading base material, a polyvinyl chloride, nylon, polystyrene, a polycarbonate, an epoxy resin, a fluororesin, polysulfone, polyimide, polyurethane, phenol resin, amino resin, silicon resin, and a synthetic paper, and a film, paper, iron, aluminum, copper, zinc, nickel, stainless steel, etc. are mentioned. Before processes, such as the production process of these base materials, for example, a uniaxial-stretching method, a biaxial-stretching method, fabrication, and embossing, you may carry out in process and a spreading process can also be performed to the base material which these down stream processing completed.

[0003] Moreover, the constituent which uses as a principal component the polymer obtained by the approach of this invention can be adapted for fields, such as improvement in accumulation-of-electricity capacity of the substrate of various electrification prevention, antielectricity, a capacitor, a cell, EMI shielding, a chemical sensor, a nonlinear ingredient, a display device, anticorrosives, adhesives, fiber, an antistatic coating, an electrodeposition paint, a plating primer, and the charge of electrostatic spraying, electric anticorrosion, and a cell. Furthermore, there is no conductive humidity dependency, the polymer obtained by the approach of this invention has high transparency, and moreover, since extension processing, fabrication, embossing, etc. are possible, the compatibility to various antistatic applications is excellent.

[0004] As an example of an application of the antistatic agent using the polymer obtained by the approach of this invention, wrapping, a magnetic card, a magnetic tape, a magnetic disk, a photographic film, a printing ingredient, a mold releasing film, a heat-sealing tape, IC tray, IC carrier tape, a covering tape, etc. are mentioned.

[0005]

[Description of the Prior Art] Although the poly aniline doped as a conductive polymer is known well, it is insoluble to almost all solvents, and a difficulty is in shaping and processing. Moreover, although the approach (26 JP,60-235831,A, J.PolymerSci.Polymer Chem.Ed., 1531 (1988)) of carrying out the electrolytic oxidation polymerization of the aniline can form the poly aniline film on an electrode, there is a problem that isolation actuation becoming complicated and extensive composition are difficult.

[0006] Moreover, the sulfonation poly aniline and synthesis method of alkali fusibility, a carboxylation poly aniline, and its synthesis method are proposed by the self-dope nature which discovers conductivity, without adding a doping agent in recent years.

[0007] for example, as a synthesis method of a sulfonation poly aniline How to carry out the polymerization of the m-aminobenzene sulfonic acid to an aniline electrochemically, and compound a sulfonation poly aniline (the Chemical Society of Japan, 1985 and

1124, JP,02-166165,A), How to carry out the polymerization of o-, m-, or the p-aminobenzenesulfonic acid electrochemically independently, respectively, and compound a sulfonation poly aniline (collection II[ of the 64th autumn annual convention lecture drafts of the Chemical Society of Japan ] 706 (1992)), How to carry out the polymerization of the aniline, o-, or m-aminobenzene sulfonic acid chemically, and compound a sulfonation poly aniline (JP,1-301714,A), How to carry out the chemistry oxidation polymerization of the monomer containing an aminobenzene sulfonic-acid system compound or an aminobenzene sulfonic-acid system compound, and an aniline system compound (JP,6-56987,A), How (JP,58-210902,A) to sulfonate the polymer (poly aniline) of the EMERARU DIN type obtained by carrying out a polymerization chemically or electrochemically with concentrated sulfuric acid, How (JP,61-197633,A) to sulfonate using a sulfuric anhydride / phosphoric-acid triethyl complex, How (J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 2665-2671, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) and 2800, WO 91-06887) to sulfonate by the oleum, The approach (Polymer, 34,158 (1993)-162) to carry out the polymerization of the diphenylamine-4-sulfonic acid (sodium salt) chemically, and carry out sulfonation poly aniline composition of the N-permutation mold etc. is learned.

[0008] Since a product is formed on an electrode, the approach (the Chemical Society of Japan, 1985 and 1124, JP,02-166165,A) of carrying out the polymerization of the m-aminobenzene sulfonic acid to an aniline electrochemically, and compounding a sulfonation poly aniline has the problem that isolation actuation becoming complicated and extensive composition are difficult.

[0009] Moreover, collection II of the 64th autumn annual convention lecture drafts of the Chemical Society of Japan In 706 (1992), although the synthesis method of the fusibility conductive polymer by the electrolytic oxidation of an aminobenzene sulfonic acid is explained, this approach is also hard to be referred to as suitable for extensive composition. Moreover, by using a ammonium peroxydisulfate as an oxidizing agent, the aminobenzene sulfonic acid is described that the product was not obtained, when a chemistry oxidation polymerization is performed. Moreover, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) According to 2665-2671, it is being described that o- or m-aminobenzene sulfonic acid did not succeed although the polymerization was tried chemically and electrochemically.

[0010] Moreover, in JP,6-56987,A, when any solution of acidity, neutrality, and alkali carries out the chemistry oxidation polymerization of the monomer containing an aminobenzene sulfonic-acid system compound or an aminobenzene sulfonic-acid system compound, and an aniline system compound, there is a publication that the conductive polymer of fusibility is obtained by water. However, in order to obtain the polymer which has molecular weight sufficient in examination of this invention persons to carry out film formation, the thing of a basic compound to do for the bottom polymerization of existence is an indispensable condition, and the polymer which has molecular weight sufficient in an acidic solution and a neutral solution to carry out film formation was not able to be obtained.

[0011] In the example of JP,6-56987,A, it is a polymerization in the inside of a sulfuric-acid acidic solution altogether, and since there is no example about the polymerization in the inside of an alkaline solution and there is also no publication of the molecular weight also in the example about the polymerization in the inside of aqueous acids, it is not clear in of what kind of physical properties the polymer was obtained.

[0012] Furthermore, this invention persons used the ammonium peroxydisulfate for the oxidizer, and although the polymer melttable in water was obtained when the polymerization in the inside of the water solution containing proton acid and a water solution was tried, a practical polymer which forms a film for low molecular weight was not obtained.

[0013] The aniline and m-aminobenzene sulfonic acid which are indicated by the approach and JP,6-56987,A which carry out the polymerization of the m-aminobenzene sulfonic acid to the aniline indicated by JP,1-301714,A chemically with an ammonium peroxydisulfate. The place where this invention persons retested the approach of carrying out a polymerization chemically by potassium permanganate, It was [ that about one sulfonic group is only introduced into five rings, and ], and although conductivity was shown, it was completely insoluble in neutral and acid water, and it was almost insoluble also in alkaline water solutions, such as aqueous ammonia.

[0014] Moreover, the solubility of the poly aniline to a reaction solvent is not enough, and since it is made to react in the state of distribution, only about one sulfonic group is introduced into five rings as it is indicated by the page 7 of the said official report, also when it sulfonates by the approach of a Provisional-Publication-No. 61-No. 197633 official report. The small sulfonation poly aniline of the sulfonic group installation rate obtained in this way has the problem that conductivity and solubility are not enough.

[0015] Moreover, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 2665-2671, and J. Am. Chem. Soc., and 112 (1990) and 2800, when the poly aniline is sulfonated by the oleum, it is being described that about one sulfonic group is introduced into two rings. However, since the solubility of the poly aniline to an oleum is not enough when it is fully going to sulfonate the poly aniline by this approach, an oleum is large superfluous needed. Moreover, also in case the poly aniline is added to an oleum, there is a problem of being easy to solidify a polymer. Furthermore, although the polymerization object compounded by such approach and its sulfonation object dissolve in the water solution containing bases, such as ammonia and alkylamine, there is also a problem that it does not dissolve in a water independent.

[0016] moreover, according to Polymer (1993) 34,158-162, when the polymerization of the diphenylamine-4-sulfonic acid (sodium salt) is carried out, the sulfonation poly aniline of a permutation mold obtains at least N of the structure where one benzenesulfonic acid was permuted to the aniline frame -- having -- water -- although it dissolves also independently, it is being described that ultra-centrifugal separation actuation is required at isolation of a polymerization object. When this invention persons retested, since it was high solubility, the acquisition yield of the polymerization object out of a polymerization solvent was low, and a polymerization object was not able to be isolated when high-speed centrifugal separation actuation was not performed. Moreover, at least N is above-mentioned J. Am. because of a permutation mold. Chem. Compared with Soc. and the polymer compounded by the approach of 113 (1991), 2665-2671, conductivity was low.

[0017] Moreover, although the manufacturing method (JP,4-268331,A) from which the oxidation polymerization of 2-, 3-carboxy aniline, or its salt is carried out, it subsequently processes by the alkali, for example as a synthesis method of a carboxylation poly aniline, and a carboxyl group is obtained with a salt is proposed, the amount of the oxidizer used is required more than 2 double equivalent to a raw material, and conductivity is a low value. The reactivity of a monomer is considered from this that the polymer of low molecular weight is generating low.

[0018] Moreover, although the synthesis method (JP,5-226238,A) which saponifies methyl ester with an alcoholic potassium hydroxide after a polymerization is proposed in the aqueous medium acid in the bottom of existence of an ammonium peroxydisulfate in methyl anthranilate (anthranilic-acid methyl ester), since a reaction becomes two steps, actuation is very complicated.

[0019] Furthermore, a product was not able to be obtained when the polymerization in the inside of the water solution with which this invention persons contain proton acid using an ammonium peroxydisulfate by using 2-carboxy aniline as an oxidizer was tried.

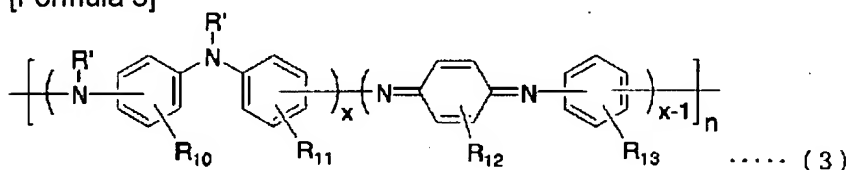
Moreover, when the polymerization in the inside of the water solution which uses a ammonium peroxydisulfate for an oxidizer for an aniline and 2-carboxy aniline, and contains proton acid was tried, although the copolymer was obtained, both solubility and conductivity were low [ this invention persons ]. The copolymer obtained from this is considered to be what has the low copolymerization ratio of 2-carboxy aniline. Therefore, in order to make conductivity discover and to raise solubility, without adding a doping agent to a polymer, it is thought that it is necessary to introduce acidic groups, such as more sulfonic groups or a carboxyl group, into the ring of a principal chain.

[0020] moreover, the case where moldabilities, such as membrane formation by spreading, are considered -- especially -- a hydrophilic property and hydrophobicity -- in order to enable spreading to any base material, both water and an organic solvent are wanted to have solubility. However, the sulfonation object of the poly aniline cannot tell the water solution in which acidity is shown from neutrality that it is insoluble and the solubility over an organic solvent is enough, although there is solubility over the alkaline water.

[0021] The manufacturing method of the aniline system copolymer sulfonation object which this invention persons make carry out copolymerization of a kind of compound chosen from the group which consists of an aniline, an N-alkyl aniline, and phenylenediamines, and the aminobenzene sulfonic acid as an approach of solving many of these problems using the oxidizer in an acidic solvent at least, and is characterized by sulfonating by the sulfonation agent further was proposed (JP,5-178989,A). However, actuation of sulfonating in concentrated sulfuric acid also in this approach is needed, and processing of a waste acid remains as a big problem.

[0022] In addition, it is presumed that each copolymer compounded by the above-mentioned approach has the structure of a bottom type (3).

[Formula 3]

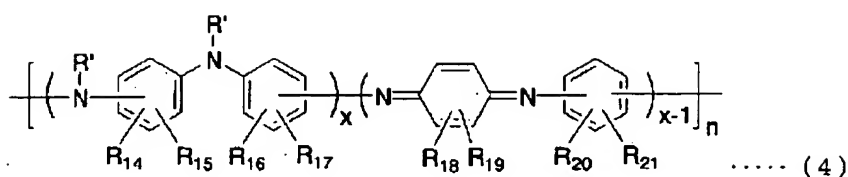


(R10, R11, R12, and R13 are chosen from the group which consists of hydrogen and a sulfonic group, respectively among a formula, R' is chosen from the group which consists of hydrogen or an alkyl group of carbon numbers 1-24, the sulfonic group of the rate of a sulfonic group is 40 - 80% of content to a ring, x expresses the number of the arbitration of 0-1, and n is the number of 2-1500 which show polymerization degree.)

[0023] Furthermore, this invention persons proposed the manufacturing method (JP,6-293828,A) of the aniline system copolymer characterized by omitting sulfonation actuation of generating trash in large quantities by carrying out copolymerization of at least a kind of compound chosen from the group which consists of an aniline, an N-alkyl aniline, and phenylenediamines, and the alkoxy group permutation aminobenzene sulfonic acid. However, the problem that it did not dissolve was left behind to a water independent also in the copolymer obtained in this approach.

[0024] In addition, it is presumed that each copolymer compounded by the above-mentioned approach has the structure of a bottom type (4).

[Formula 4]

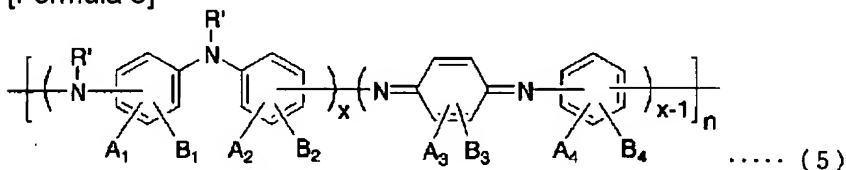


(R14, R15, R16, R17, R18, R19, R20, or \*\* R21 among a formula) It is chosen out of the group which consists of hydrogen, an alkoxy group, and a sulfonic group, respectively. The sulfonic group of the rate of a sulfonic group is 25 - 50% of content to a ring. the alkoxy group and the sulfonic group are contained in the same ring, R' is chosen from the group which consists of hydrogen or an alkyl group of carbon numbers 1-4, x expresses the number of the arbitration of 0-1, and n is the number of 2-1500 which show polymerization degree.

[0025] Moreover, this invention persons proposed the fusibility aniline system electric conduction polymer characterized by carrying out the polymerization of the acidic group permutation anilines, such as a sulfonic group permutation aniline or a carboxyl group permutation aniline, in a basic compound \*\*\*\* solution, and its manufacture approach (JP,7-196791,A, JP,7-324132,A). The aniline with which this approach has a sulfonic group or a carboxyl group conventionally is contrary to its established theory referred to as being hard to carry out a polymerization, if independent, and manufacture of the polymer of the amount of macromolecules is possible for it. And the obtained fusibility electric conduction polymer shows the dissolution which was excellent in any alkaline water solution from acidity. However, also in this approach, completely, neither concurrence of side reaction nor the byproduction of the oligomer component considered to be based on it is controlled, but serves as a factor of this impurity mixing into a polymer, and hindrance of conductive improvement. Moreover, it also has the technical-problem point that the removal process of these impurities becomes complicated.

[0026] In addition, it is presumed that each copolymer compounded by the above-mentioned approach has the structure of a bottom type (5).

[Formula 5]



(A1 - A4 are one radical chosen from a sulfonic group, carboxyl groups, those alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and permutation ammonium salt among a formula, and B1 - B4 show one radical chosen from the group which consists of the straight chain of hydrogen and carbon numbers 1-4 or the alkyl group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-4 or the ARUKOSHIKI radical of branching, an acidic group, a hydroxyl group, a nitro group, and a halogen radical.) x expresses the number of the arbitration of 0-1, and n is the number of 2-5000 which show polymerization degree.

[0027]

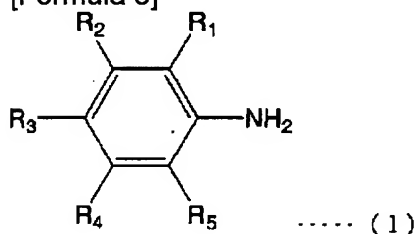
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The amount of macromolecules and its molecular weight distribution are narrow at high conductivity, and the purpose of this invention is to offer the simple manufacture approach of an aniline system polymer excellent in high grade membrane formation nature while it shows the solubility which was excellent to the water or the organic solvent of any pH.

[0028]

[Means for Solving the Problem] The result of having examined wholeheartedly the simple process of an acidic group permutation poly aniline with large acidic group installation rates, such as a sulfonic group to a ring, and/or a carboxyl group, as a poly aniline in which this invention persons have high conductivity and high solubility, Since the reaction approach which trickles an oxidizer into the monomer solution which contains a basic compound in a conventional method is taken, the inside pH of a system in early stages of a polymerization serves as basicity. For this reason, the acidic group permutation aniline which is a raw material monomer solved that an oligomer component generated side reaction, such as azo-izing, by the lifting or this azo-ized reaction that becomes empty. Furthermore, by carrying out an oxidation polymerization by the system in which an oxidizer exists more than equimolar to acidic group permutation anilines, such as a sulfone radical permutation aniline containing a basic compound, and/or a carboxyl group permutation aniline, said side reaction was controlled and it found out that a high grade and a polymer with the molecular weight distribution near mono dispersion were obtained. Moreover, at this reaction, since it was hard to produce side reaction, it found out that an impurity and the polymer by which it was hard to generate an oligomer component, consequently average molecular weight improved, and conductivity improved greatly, and a color tone and membrane formation nature have also been improved could be manufactured, and this invention was reached.

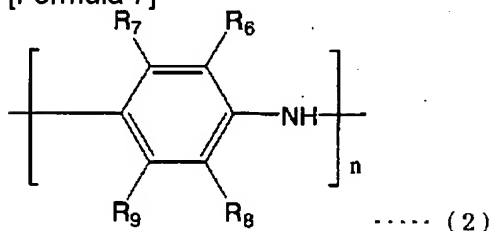
[0029] That is, this invention is a general formula (1).

[Formula 6]



(R1, R2, R3, R4, and R5 are chosen from the group which consists of the straight chain of hydrogen and carbon numbers 1-24 or the alkyl group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-24 or the alkoxy group of branching, an acidic group, a hydroxyl group, a nitro group, and a halogen among a formula, and at least one of them shows an acidic group.) moreover, here -- an acidic group -- a sulfonic group or a carboxyl group -- being shown -- the inside of the solution which contains basic compound (\*\*) and a solvent (Ha) for a kind of compound [ which was chosen from the group which consists of the acidic group permutation aniline expressed, its alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and permutation ammonium salt / at least ] (\*\*) -- an oxidizer -- a polymerization -- carrying out -- a general formula (2)

[Formula 7]



(It is chosen out of the group which consists of the straight chain of R6, R7, R8, R9, \*\*\*\*\*, and carbon numbers 1-24 or the alkyl group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-4 or the alkoxy group of branching, an acidic group, a hydroxyl group,

a nitro group, and a halogen among a formula, among those at least one shows an acidic group.) moreover, here -- an acidic group -- a sulfonic group or a carboxyl group -- being shown --  $n = 10$  or more average degree of polymerization containing the structural unit expressed, and the method of manufacturing the aniline system polymer which are 5000 or more weight average molecular weight -- setting -- the above-mentioned (b) -- receiving -- an oxidizer -- a mole ratio -- it is -- etc. -- more than a mol -- it is related with the manufacturing method of the high conductivity aniline system polymer characterized by performing a polymerization by the system which exists.

[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacturing method of this invention is explained more to a detail. It is [ which was chosen from the acidic group permutation aniline used by this invention, its alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and permutation ammonium salt ] a sulfonic group permutation aniline or the carboxyl group permutation aniline which is the most typical as a kind of compound (b) at least. An aminobenzene sulfonic-acid derivative shows the inclination for conductivity to be high, compared with an aminobenzoic-acid derivative, and, on the other hand, as for an aminobenzoic-acid derivative, the inclination for solubility to be high is shown as compared with an aminobenzene sulfonic-acid derivative. These derivatives can be set by the purpose, and can also be mixed and used at a rate of arbitration.

[0031] As a sulfone radical permutation aniline, o-, m-, or p-aminobenzenesulfonic acid, An aniline -2, 6-disulfonic acid, an aniline -2, 5-disulfon acid, An aniline -3, 5-disulfon acid, an aniline -2, 4-disulfon acid, Aminobenzene sulfonic acids, such as an aniline -3 and 4-disulfon acid Methylamino benzenesulfonic acid, ethylamino benzenesulfonic acid, n-propylamino benzenesulfonic acid, iso-propylamino benzenesulfonic acid, n-butylamino benzenesulfonic acid, Alkyl group permutation aminobenzene sulfonic acids, such as sec-butylamino benzenesulfonic acid and t-butylamino benzenesulfonic acid A methoxy aminobenzene sulfonic acid, an ethoxy aminobenzene sulfonic acid, Alkoxy group permutation aminobenzene sulfonic acids, such as a propoxy aminobenzene sulfonic acid Hydroxy group permutation aminobenzene sulfonic acids and nitro group permutation aminobenzene sulfonic acids Halogen radical permutation aminobenzene sulfonic acids, such as a fluoro aminobenzene sulfonic acid, a chloro aminobenzene sulfonic acid, and a bromine aminobenzene sulfonic acid, can be mentioned. In this, aminobenzene sulfonic acids, alkyl group permutation aminobenzene sulfonic acids, alkoxy group permutation aminobenzene sulfonic acids, and hydroxy group permutation aminobenzene sulfonic acids are desirable practically. In addition, these sulfonic group permutation anilines may be used independently, respectively, or may mix and use two or more sorts at a rate of arbitration.

[0032] As a carboxyl group permutation aniline, o-, m-, or p-aminobenzene carboxylic acid, An aniline -2, 6-dicarboxylic acid, an aniline -2, 5-dicarboxylic acid, An aniline -3, 5-dicarboxylic acid, an aniline -2, 4-dicarboxylic acid, Aminobenzene carboxylic acids, such as an aniline -3 and 4-dicarboxylic acid A methylamino benzene carboxylic acid, an ethylamino benzene carboxylic acid, n-propylamino benzene carboxylic acid, An iso-propylamino benzene carboxylic acid, n-butylamino benzene carboxylic acid, Alkyl group permutation aminobenzene carboxylic acids, such as a sec-butylamino benzene carboxylic acid and t-butylamino benzene carboxylic acid A methoxy aminobenzene carboxylic acid, an ethoxy aminobenzene carboxylic acid, Alkoxy group permutation aminobenzene carboxylic acids, such as a propoxy aminobenzene carboxylic acid Hydroxy group permutation aminobenzene carboxylic acids and nitro group permutation aminobenzene carboxylic acids Halogen radical permutation aminobenzene carboxylic acids, such as a fluoro aminobenzene carboxylic acid, a chloro aminobenzene

carboxylic acid, and a bromine aminobenzene carboxylic acid, can be mentioned. In this, aminobenzene carboxylic acids, alkyl group permutation aminobenzene carboxylic acids, alkoxy group permutation aminobenzene carboxylic acids, and hydroxy group permutation aminobenzene carboxylic acids are desirable practically. These carboxyl group permutation anilines may be used independently, respectively, or may mix and use two or more sorts at a rate of arbitration.

[0033] Furthermore, the location of the substituent of the acidic group permutation aniline of said general formula (1) and the example of combination are shown in Table 1 in detail.

[Table 1]

R 1	R 2	R 3	R 4	R 5
A A A A	B H H H	H B H H	H H B H	H H H B
H H H B	A A A A	B H H H	H B H H	H H H B
H H B H	H H H B	A A A A	B H H H	H B H H
H H H B	H H B H	H B H H	A A A A	B H H H
H H H B	H H B H	H B H H	B H H H	A A A A

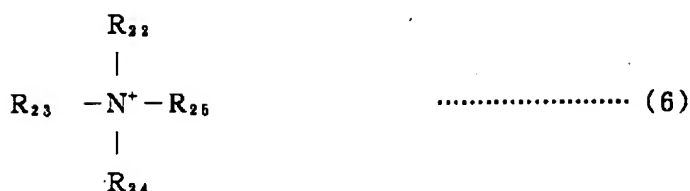
Here A:sulfonic group or a carboxylic-acid radical, its alkali-metal salt, One radical chosen from an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and permutation ammonium salt is shown. B: A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl Alkyl groups, such as sec-butyl and t-butyl, One radical chosen from halogen radicals, such as alkoxy groups, such as a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, an iso-propoxy group, an n-butoxy radical, a sec-butoxy radical; and a t-butoxy radical, a hydroxy group, a fluoro radical, a chloro radical, and a bromine radical, is shown, and H:hydrogen is shown.

[0034] As an alkali metal which can form a salt by these monomers, magnesium, calcium, etc. can be illustrated as a lithium, sodium, a potassium, and an alkaline earth metal.

[0035] Moreover, as permutation ammonium, fat type ammonium, ring type saturation ammonium, and ring type partial saturation ammonium are mentioned.

[0036] As said fat type ammonium, it is a bottom type (6).

[Formula 8]



(-- R22 -R25 are hydrogen and the radical chosen independently of the group which consists of an alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula.) -- it is expressed. For example, methylammonium, dimethylammonium, trimethylammonium, Ethylammonium, diethyl ammonium, triethyl ammonium, Methyl ethyl ammonium, diethyl methylammonium, dimethyl ethylammonium, Propyl ammonium, dipropyl ammonium, isopropyl ammonium, Diisopropyl ammonium, butyl ammonium, dibutyl ammonium, Methylpropyl ammonium, ethyl propyl ammonium, methyl isopropyl ammonium, Ethyl isopropyl ammonium, methylbutyl ammonium, ethyl butyl ammonium, Tetramethylammonium, tetra-methylol ammonium, tetraethylammonium, tetra-n-butyl ammonium, tetra-sec-butyl ammonium, tetra-t-butyl ammonium, etc. can be illustrated. Especially the case where one is hydrogen and other three are the alkyl group of carbon numbers 1-4 among R22-R25 is the most desirable, and the case where two are hydrogen and other two are subsequently the alkyl group of carbon numbers 1-4 among R22-R25 is desirable.

[0037] As ring type saturation ammonium, the derivative which has piperidinium, pyrrolidinium, mol HORINIUMU, PIPERAJINIUMU, and these frames is illustrated.

[0038] As ring type partial saturation ammonium, the derivative which has pyridinium, alpha-pico RINIUMU, beta-pico RINIUMU, gamma-pico RINIUMU, quinolinium, iso quinolinium, pylori NIUMU, and these frames is illustrated.

[0039] Next, as basic compound (b) used by this invention, ammonia, fat type amines, ring type saturation amines, ring type partial saturation amines, an inorganic base, etc. are used. Fat type amines, ring type saturation amines, ring type partial saturation amines, etc. are especially desirable.

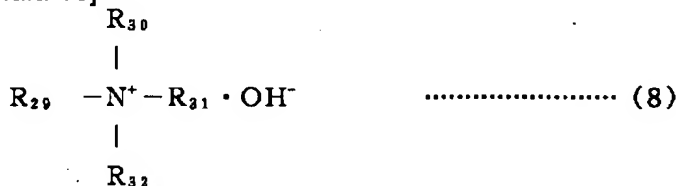
[0040] As desirable fat type amines, it is the following general formula (7).

[Formula 9]



(-- R26-R28 are the radicals chosen independently of the group which consists of an alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula.) -- the compound shown or general formula (8)

[Formula 10]



(-- R29-R32 are hydrogen and the radical chosen independently of the group which

consists of an alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, respectively.) -- the ammonium hydroxide compound expressed can be mentioned.

[0041] As ring type saturation amines, the derivatives which have a piperidine, a pyrrolidine, a morpholine, piperazines, and these frames, these ammonium hydroxide compounds, etc. are used preferably.

[0042] As ring type partial saturation amines, the derivatives which have a pyridine, the alpha-picoline, beta-picoline, gamma-picoline, a quinoline, an isoquinoline, pyrroline, and these frames, these ammonium hydroxide compounds, etc. are used preferably.

[0043] When monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine, ethyl monomethylamine, ethyl dimethylamine, diethyl monomethylamine, a pyridine, the alpha-picoline, beta-picoline, gamma-picoline, etc. are mentioned and these things are especially used as a desirable thing also in these basicity compound, a high conductive and high grade polymer can be obtained especially. Moreover, two or more sorts can also be mixed and used for these basic compound (b)s at a rate of arbitration, respectively.

[0044] 0.1 mols /or more of concentration of these basicity compound (b) are especially used in the range of 0.2 - 8.0 mol/l preferably 0.1 to 10.0 mol/l. Under the present circumstances, in the case of 0.1 or less mol/l, the yield of the polymer obtained falls, and when it is 10.0 or more mol/l, conductivity may fall.

[0045] the weight ratio of compound (b)s, such as said acidic group permutation aniline, and basic compound (b) -- (b): -- (b) = 1:100-100:1 -- 10:90-90:10 are used preferably. Here, when the rate of a basic compound is low, reactivity may fall and conductivity may also fall. Conversely, when a rate is high, the rate that the acidic group and the basic compound in the polymer obtained form a salt may become high, and conductivity may fall.

[0046] A polymerization or copolymerization is performed by carrying out an oxidation polymerization with an oxidizer under these basicity compound coexistence.

[0047] Although the mixing ratio of a solvent (Ha) in the case of the mixed solvent of water or water, and a water-soluble organic solvent being used, and using a mixed solvent is arbitrary, water:water solubility organic solvent = 1:100-100:1 are usually used preferably. Moreover, although there will be especially no limitation if a water-soluble organic solvent here is mixed with water, a methanol, ethanol, isopropanol, an acetone, an acetonitrile, dimethylformamide, dimethylacetamide, etc. are used preferably.

[0048] Moreover, although it will not be limited especially if the oxidizer used by this invention is an oxidizer whose normal electrode potential is more than 0.6V, peroxydisulfuric acids, such as a peroxydisulfuric acid, a ammonium peroxydisulfate, peroxydisulfuric-acid sodium, and potassium peroxodisulfate, a hydrogen peroxide, etc. are used preferably. Even if it uses together two or more sorts of these oxidizers, it does not interfere at all. The 1-5 mols of the 1-3 mols of the amount of the oxidizer used are preferably used to one mol of monomers. Moreover, it is also effective in this case to add transition-metals compounds, such as iron and copper, as a catalyst.

[0049] It is important to perform a polymerization by the system in which an oxidizer is a mole ratio and exists more than equimolar to monomer (b) in the polymerization method in this invention. Specifically, the reaction approach which trickles a monomer solution into an oxidizer solution, the approach of trickling an oxidizer solution and a monomer solution into coincidence by mole ratio which an oxidizer becomes more than equimolar, or the approach which combined them suitably is mentioned.

[0050] As for the inside pH of a system at the time of the polymerization in this invention, it is desirable to carry out or less by seven. Furthermore, it is six or less pH preferably. Here, if pH in the polymerization system of reaction exceeds 7, side reaction becomes easy to advance, consequently an impurity and an oligomer component may generate,

and conductivity, membrane formation nature, and purity may fall.

[0051] In order to keep pH in a polymerization system or less at seven, proton acid can be added in a polymerization system. as proton acid -- macromolecules, such as organic sulfonic acids, such as super-strong acid, such as mineral acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, and a HOU-ized fluorine acid, and trifluoromethanesulfonic acid, methanesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, toluenesulfonic acid, and a camphor sulfonic acid, and polystyrene sulfonate, polyacrylic acid, a polyvinyl sulfonic acid, and a Poly isobutane-2-acrylamide sulfonic acid, -- acids etc. are mentioned and a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, etc. are used preferably.

[0052] Although the addition of proton acid will not be limited especially if it is the range without a deposit of an oxidizer, proton acid:oxidizer = 0.01:100-50:100 are desirable at a mole ratio, and especially 0.01:100-45:100 are desirable. Here, when there are many additions of proton acid, when a monomer solution is dropped, the deposit of a monomer may arise, and it may become the hindrance of reaction advance, consequently an impurity and an oligomer component may generate, and conductivity, membrane formation nature, and purity may fall.

[0053] As stirring in the polymerization system at the time of manufacturing the high conductivity aniline system polymer of this invention, they are usually stirring power 0.01 - 5 kw/m<sup>3</sup>. It is desirable to carry out.

[0054] Reaction temperature is desirable and the range of 10-40 degrees C of minus of 50 degrees C or less is applied especially most preferably 15-50 degrees C of minus. Here, at the temperature exceeding 50 degrees C, conductivity may fall by advance of side reaction, and change of the oxidation reduction structure of a principal chain. Moreover, less than [ minus 15 degree C ], reaction time may be prolonged.

[0055] The sulfonic group or carboxyl group in the polymer manufactured by this invention is a radical chosen independently of the group which consists of a free acid, an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and permutation ammonium salt. Therefore, the polymer in the condition that these radicals were intermingled rather than were single can also be obtained.

[0056] When a polymerization is carried out under sodium-hydroxide existence, specifically, as for the sulfonic group or carboxyl group in the isolated polymer, most is sodium salt. Similarly, when a polymerization is carried out under ammonia existence, most sulfonic groups or carboxyl groups are ammonium salt, when a polymerization is carried out under trimethylamine existence, most is a trimethylammonium salt, and when a polymerization is carried out under quinoline existence, most is obtained in the form of a quinolinium salt. Thus, the polymer in which a part thru/or all of an acidic group forms the salt can be made into a still high grade polymer by processing with an acid content solution.

[0057] Although a polymer carries out a \*\* exception and is isolated from reaction mixture, into reaction mixture, the unreacted monomer is dissolving it. Under the present circumstances, as a decollator to be used, although filtration under reduced pressure, pressure filtration, centrifugal separation, centrifugal filtration, etc. are used, when decollators, such as centrifugal separation and centrifugal filtration, are used especially, it is [ that the thing of a high grade is easy to be obtained ] desirable.

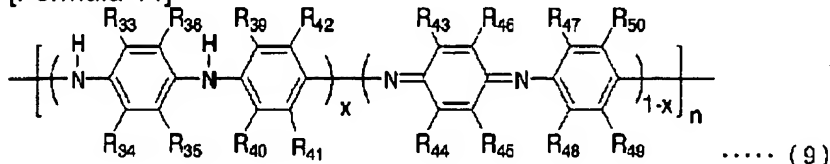
[0058] Moreover, it is effective when the thing of a high grade is obtained as a washing solvent at the time of separation purification when alcohols [ , such as methyl alcohol, ethyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-propyl alcohol, and t-butyl alcohol, ], acetone, acetonitrile, N, and N-dimethyl formamide, N-methyl pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide are used, and methyl alcohol, ethyl alcohol, iso-propyl alcohol, an acetone, and an acetonitrile are used especially.

[0059] the weight average molecular weight of the aniline system polymer which contains a sulfonic group or a carboxy group in the ring obtained in this way -- 5000-3240000 -- desirable -- 5000-1 million -- it is 10000-500000 especially preferably.

[0060] This polymer can be dissolved in solvents and those mixture, such as water containing acids, such as water containing basic salts, such as bases, such as mere water, ammonia, and alkylamine, or ammonium acetate, and an ammonium oxalate, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, or methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, without performing sulfonation actuation further.

[0061] In addition, it is said that the polymer or copolymer compounded by the above approach has the phenylenediamine structure (reduction type) and kino diimine structure (oxidation type) which were shown by the general formula (9).

[Formula 11]



(R33-R49 are chosen from the group which consists of the straight chain of an electron withdrawing group, an acidic group, hydrogen, and carbon numbers 1-24 or the alkyl group of branching, the straight chain of carbon numbers 1-24 or the alkoxy group of branching, a hydroxyl group, a nitro group, and a halogen among a formula, among those at least one shows an acidic group.) Moreover, an acidic group shows a sulfonic group or a carboxyl group here. As for especially at least two of four substituents of each ring, also in this, what has an acidic group or an alkoxy group is desirable respectively. As for this phenylenediamine structure (reduction type) and kino diimine structure (oxidation type), it is possible to make it change reversibly by the ratio of arbitration by oxidation or reduction. The ratio of phenylenediamine structure and kino diimine structure: The range of x of  $0.2 < x < 0.8$  is desirable from a conductive and soluble field, and  $0.3 < x < 0.7$  is more desirable.

[0062] Moreover, as a structural unit except being expressed with a general formula (2), the aniline system polymer of this invention may also include at least a kind of structural unit of the aniline which is not permuted [ a permutation or ], a thiophene, a pyrrole, phenylene, vinylene, other partial saturation radicals of bivalence, and the saturation radical of bivalence, unless fusibility, conductivity, and description are affected. In this case, repeatedly, the thing whose acidic group permuted to the content of the repeat unit of a general formula (2), i.e., a ring, and which is included 70% or more is desirable still more desirable, and the content of a unit is 90% or more most preferably 80% or more. The content of a unit may become insufficient [ less than 70% / the solubility over water which the acidic group permuted to the ring ] repeatedly.

[0063]

[Example] An example is given and explained below. In addition, the IR spectrum was measured using PerkinElmer equipment (model 1600). GPC measurement (polystyrene sulfonate conversion) was carried out to measurement of a molecular weight distribution and molecular weight using the GPC column of a drainage system. Two kinds of things of a drainage system were connected, and were used for the column. Moreover, the 0.01 mol/l phosphate buffer solution was used for the eluate. Measurement of pH was performed using the glass electrode. Conductivity used 2 terminal method for measurement of 4 terminal method and surface electrical resistance at measurement of conductivity. It asked for measurement of the power requirement for agitation and mixing from the power consumption of an agitator. In addition, the power requirement for

agitation and mixing said here shows the actually applied power to the polymerization solution which lengthened seal loss etc.

[0064] Water which is 0 degree C, dissolves example 12-aminoanisole-4-sulfonic-acid 100mmol in 30ml of water:acetonitrile 3:7 solutions of the triethylamine of 4 mol/l concentration, and contains ammonium-peroxydisulfate 100mmol: It was dropped under cooling into 100ml of acetonitrile 3:7 solutions. The monomer solution dropping rate at this time is 100 mmol/hr and stirring power 0.7 kw/m<sup>3</sup>. In o'clock, the highest attainment temperature of reaction time was 15 degrees C 0.5Eq of monomer dropping. Moreover, the monomer dropping equivalent at the time of the time of pH3 and dropping termination being [ the time of dropping initiation ] pH1.5, and pH in the system of reaction showing the pH minimum value 1.0 was 0.6Eq. After stirring further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after washing with methyl alcohol the back according to \*\* with the centrifugal filtration vessel, and 17g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity values of this thing were 0.2 S/cm. Moreover, the triethylamine sulfate whose 2-aminoanisole-4-sulfonic acids which are contained in this polymer, and which are residual monomers are 0.2% and a byproduction salt was 0.05%.

[0065] The stirring dissolution of said polymer 5 weight section was carried out at the room temperature at the water 100 weight section, and the conductive constituent was prepared. Thus, the obtained solution was applied with the spin coat method on the glass substrate, and was dried at 100 degrees C. The film of the surface-electrical-resistance value of 3x10<sup>4</sup>ohms / \*\* with smooth 0.2 micrometer front face of thickness was obtained. It was number average molecular weight MN25000, weight average molecular weight MW27000, Z average molecular weight 28000, degree-of-dispersion MW/MN=1.08, and MZ/MW=1.04 as a result of measurement.

[0066] Solubility of the conductive polymer compounded in the example 1 when it filtered in the place which would add the polymer to 10ml water, the sulfuric-acid water solution of 0.1 mol/l, or the aqueous ammonia of 0.1 mol/l small quantity every, and will not be dissolved in it and the amount of dissolutions was calculated Water 370mg/ml 0.1 mols [l. ] sulfuric-acid water solution 310mg/ml 0.1 mols [l. ] aqueous ammonia It was 420mg/ml.

[0067] Water which is 10 degrees C, dissolves example 22-methyl-4-aminobenzene sulfonic-acid 100mmol in 25ml of water:acetonitrile 5:5 solutions of the trimethylamine of 4 mol/l concentration, and contains ammonium-peroxydisulfate 100mmol: It was dropped under cooling into 100ml of acetonitrile 5:5 solutions. 50 mmol/hr, stirring power 1.0 kw/m<sup>3</sup>, and the highest attainment temperature of reaction time of the monomer solution dropping rate at this time were 20 degrees C in o'clock 0.4Eq of monomer dropping. Moreover, the monomer dropping equivalent at the time of the time of pH3 and dropping termination being [ the time of dropping initiation ] pH2, and pH in the system of reaction showing the pH minimum value 1.0 was 0.4Eq. After stirring further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after washing with methyl alcohol the back according to \*\* with the centrifugal filtration vessel, and 13g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity values of this thing were 0.18 S/cm. Moreover, the trimethylamine sulfate whose 2-methyl-4-aminobenzene sulfonic acids which are contained in this polymer, and which are residual monomers are 0.5% and a byproduction salt was 0.1%.

[0068] Water which is minus 3degree C, dissolves one mol of example 32-aminoanisole-4-sulfonic acids in 500ml of water:acetone 3:7 solutions of the triethylamine of 2 mol/l concentration, and contains one mol of ammonium peroxydisulfates, and 1g of sulfuric acids: It was dropped under cooling into 1000ml of acetone 3:7 solutions. 1 mol/hr, stirring power 1.5 kw/m<sup>3</sup>, and the highest attainment temperature of reaction time of the

monomer solution dropping rate at this time were 20 degrees C in o'clock 0.7Eq of monomer dropping. Moreover, the monomer dropping equivalent at the time of the time of pH1 and dropping termination being [ the time of dropping initiation ] pH1, and pH in the system of reaction showing the pH minimum value 0.8 was 0.7Eq. After stirring further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after washing with methyl alcohol the back according to \*\* with the centrifugal filtration vessel, and 750g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity values of this thing were 0.25 S/cm. Moreover, the triethylamine sulfate whose 2-aminoanisole-4-sulfonic acids which are contained in this polymer, and which are residual monomers are 0.15% and a byproduction salt was 0.1%.

[0069] Water which is minus 3degree C, dissolves five mols of example 4 hydroxy aminobenzene sulfonic-acid ammonium salt in 1250ml of water:isopropanol 3:7 solutions of the triethylamine of four mol [l. ] concentration, and contains five mols of ammonium peroxydisulfates, and 1g of hydrochloric acids: It was dropped under cooling into 4000ml of isopropanol 7:3 solutions. 2 mol/hr, stirring power 0.1 kw/m3, and the highest attainment temperature of reaction time of the monomer solution dropping rate at this time were 10 degrees C in o'clock 0.2Eq of monomer dropping. Moreover, the monomer dropping equivalent at the time of the time of pH1 and dropping termination being [ the time of dropping initiation ] pH1.4, and pH in the system of reaction showing the pH minimum value 0.9 was 0.7Eq. After stirring further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after washing with methyl alcohol the back according to \*\* with the centrifugal filtration vessel, and 14g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity values of this thing were 0.15 S/cm. Moreover, the triethylamine sulfate whose hydroxy aminobenzene sulfonic acids which are contained in this polymer, and which are residual monomers are 0.2% and a byproduction salt was 0.1%.

[0070] Water which dissolves example 52-carboxyl aniline (anthranilic acid) 100mmol in 50ml of water:methyl-alcohol 3:7 solutions of the pyridine of 2 mol/l concentration at 5 degrees C, and contains ammonium-peroxydisulfate 100mmol: It was dropped under cooling into 100ml of methyl alcohol 3:7 solutions. 50 mmol/hr, power-requirement-for-agitation-and-mixing 0.8 kw/m3, and the highest attainment temperature of reaction time were 0.5Eq of monomer dropping, and the monomer dropping rate at this time was 13 degrees C. Moreover, the monomer dropping equivalent at the time of the time of pH3 and dropping termination being [ the time of dropping initiation ] pH3, and pH in the system of reaction showing the pH minimum value 1.5 was 0.5Eq. After agitating further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after washing with methyl alcohol the back according to \*\* with the centrifugal filtration vessel, and 8g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity values of this thing were 0.1 S/cm. Moreover, the sulfate of the pyridine whose anthranilic acids which are the residual monomers contained in this polymer are 0.2% and a byproduction salt was 0.1%.

[0071] At 25 degrees C, example of comparison 12-aminoanisole 4-sulfonic-acid 100mmol was dissolved in 30ml of aqueous ammonia solutions of 4 mol/l concentration, and 100ml of water solutions which contain ammonium-peroxydisulfate 100mmol into it was dropped. 100 mmol/hr, power-requirement-for-agitation-and-mixing 0.1 kw/m3, and the highest attainment temperature of reaction time of the oxidizer dropping rate at this time were o'clock of 55 degrees C 0.2Eq of oxidizer dropping. Moreover, the oxidizer dropping equivalent at the time of the time of pH11 and dropping termination being [ the time of dropping initiation ] pH3, and pH in the system of reaction showing the pH minimum value 1.5 was 0.2Eq. After agitating further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after [ classified by \*\* ] washing with the

filter, and 8g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity value of this thing was  $<0.0001$  S/cm. Moreover, the ammonium sulfate whose 2-aminoanisole 4-sulfonic acids which are contained in this polymer, and which are residual monomers are 6% and a byproduction salt was 8%.

[0072] The churning dissolution of said polymer 5 weight section was carried out at the room temperature at the water 100 weight section, and the conductive constituent was prepared. Thus, the uniform film was not obtained, although the obtained solution was applied with the spin coat method on the glass substrate and dried at 100 degrees C. The conductivity of the obtained film is  $1 \times 10^9$ . They were  $\omega/\text{cm}$ . It was number average molecular weight MN1400, weight average molecular weight MW8000, Z average molecular weight 3300, and degree-of-dispersion  $MW/MN=5.7$  as a result of the determination of molecular weight.

[0073] At 25 degrees C, the churning dissolution of the example of comparison 22-carboxyl aniline (anthranilic acid) 100mmol was carried out at 50ml of piperidine water solutions of 6 mol/l concentration, and 100ml of water solutions which contain ammonium-peroxydisulfate 100mmol into it was dropped. 50 mmol/hr, power-requirement-for-agitation-and-mixing 0.3 kw/m<sup>3</sup>, and the highest attainment temperature of reaction time of the oxidizer dropping rate at this time were 35 degrees C in o'clock 0.3Eq of oxidizer dropping. Moreover, the time of dropping initiation is [ the time of pH12 and dropping termination of pH in the system of reaction ] pH7, and the reaction advanced under basicity. Moreover, the oxidizer dropping equivalent at the time of becoming the pH minimum value 7 was 0.3Eq. After agitating further at 25 degrees C after dropping termination for 12 hours, the resultant was dried after [ classified by \*\* ] washing with the filter, and 3g of polymer powder was obtained. The volume-resistivity values of this thing were 0.001 S/cm. Moreover, the sulfate of the pyridine whose anthranilic acids which are the residual monomers contained in this polymer are 9% and a byproduction salt was 7%.

[0074] As an example of comparison 3 aniline system conductive polymer, the sulfonation poly aniline was compounded according to the known method (J. Am.Chem.Soc., (1991), 113, 2665-2666). The stirring dissolution of said sulfonation poly aniline 3 weight section was carried out at the room temperature at the 0.2-mol [l. ] sulfuric-acid water solution of the 100 weight sections, and the conductive constituent was prepared. Thus, although the obtained solution was applied with the spin coat method on the glass base material, since it was insolubility, the film was not formed in the 0.2 mols [l. ] sulfuric-acid water solution.

[Effect of the Invention] While demonstrating high conductivity according to this invention, the aniline system polymer which shows the solubility in which a high grade and molecular weight distribution were excellent to the water or the organic solvent of any pH near mono dispersion is obtained. Moreover, since it is hard to produce side reaction at this reaction, an impurity and the aniline system polymer [ high grade in high conductivity ] by which it was hard to generate an oligomer component, consequently average molecular weight improved, and conductivity improved greatly, and a color tone and membrane formation nature have also been improved can be obtained at a simple manufacturing method.